

PATENT ABSTRACTS OF CHINA

(11)Publication number : CN1301797A
(43)Date of publication of application : 2001. 7. 4

(21)Application number : 00136966.0
(22)Date of filing : 2000.12.29.

(54) **Organic polymer for anti-reflective coating layer and preparation thereof**

(57)Abstract:

The present invention provides a polymer that can be used as an anti-reflective coating (ARC) polymer, an ARC composition comprising the same, methods for producing the same, and methods for using the same. The polymer of the present invention is particularly useful in a submicrolithographic process, for example, using KrF (248 nm) or ArF (193 nm) lasers as a light source. The polymer of the present invention comprises a chromophore that is capable of absorbing light at the wavelengths used in a submicrolithographic process. Thus, the ARC of the present invention significantly reduces or prevents back reflection of light and the problem of the CD alteration caused by the diffracted and/or reflected light. The ARC of the present invention also significantly reduces or eliminates the standing wave effect and reflective notching. Therefore, the polymer of the present invention can be used to produce a stable ultrafine pattern that is suitable in manufacturing of 64M, 256M, 1G, 4G and 16G DRAM semiconductor devices. Moreover, the ARC of the present invention significantly improves the production yield of such semiconductor devices.

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

G09D133/08

G09D 5/00

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00136966.0

[43]公开日 2001年7月4日

[11]公开号 CN 1301797A

[22]申请日 2000.12.29 [21]申请号 00136966.0

[30]优先权

[32]1999.12.30 [33]KR [31]65675/1999

[71]申请人 现代电子产业株式会社

地址 韩国京畿道

[72]发明人 郑政镐 洪圣恩 白基镐

[74]专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

代理人 过晓东

权利要求书 10 页 说明书 16 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 用于抗反射涂层的有机聚合物和其制备方法

[57]摘要

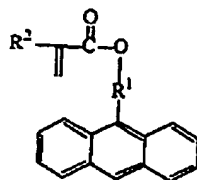
本发明提供了抗反射涂料聚合物,包含该聚合物的抗反射涂料(ARC)组合物和使用该种组合物的方法。本发明的聚合物特别适用于 KrF(248nm)或 ArF(193nm)激光作为光源的超微平版印刷工艺中,其包括能够吸收在超微平版印刷工艺中所用波长处的光线的发色团。所述 ARC 降低或阻止光的背反射和衍射和/或反射光造成的临界尺寸变化的问题;也明显地降低或消除了驻波效应和反射刻痕。所述聚合物适用于制备可用于 64M、256M、1G、4G 和 16GDRAM 半导体器件的稳定的超细图案。并改进了此种半导体器件的产率。

ISSN 1000-8427 4

知识产权出版社出版

权利要求书

1、具有下列通式的化合物：



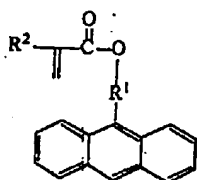
其中，R¹是亚烷基；和

R²是氢或烷基。

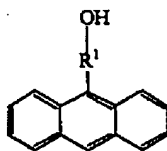
2、如权利要求1的化合物，其中R¹是亚甲基。

3、如权利要求1的化合物，其中R²是氢或甲基。

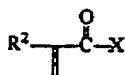
4、制备下列通式的丙烯酸9-蒽烷酯化合物的方法：



所述方法包括：将具有下列通式的丙烯酸9-蒽烷基醇



与具有下列通式的活性丙烯酰氯



在足以制得所述丙烯酸9-蒽烷酯化合物的条件下进行接触的步骤，

其中,

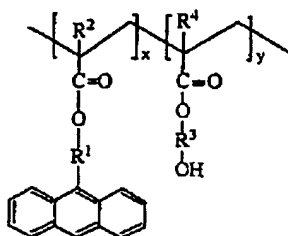
X 是羰基活化基团;

R¹ 是亚烷基; 和

R² 是氢或烷基。

5、如权利要求 4 的方法, 其中 R¹ 是亚甲基, R² 是氢或甲基, 且 X 是卤化物。

6、下列通式的聚合物:



其中, R¹ 和 R³ 均独立地为 C₁-C₅ 亚烷基;

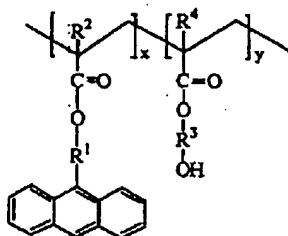
R² 和 R⁴ 之中的每一个均独立地是氢或烷基; 且

x 和 y 均为 0.01-0.09 之间的摩尔分数。

7、如权利要求 6 的聚合物, 其中 R¹ 是亚甲基; R² 和 R⁴ 是氢; R³ 是亚乙基、亚丙基或亚丁基; 且 x 和 y 均是 0.5。

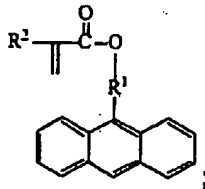
8、如权利要求 6 的聚合物, 其中 R¹ 是亚甲基; R² 是甲基; R⁴ 是氢; R³ 是亚乙基、亚丙基或亚丁基; 且 x 和 y 均是 0.5。

9、制备具有下列通式的聚合物的方法:

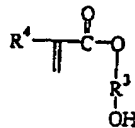


所述方法包括在足以制得所述聚合物的条件下聚合一些单体混合物的步骤，其中所述的单体混合物包含：

下列通式的丙烯酸 9-蒽烷酯化合物：



和下列通式的丙烯酸羟烷基酯化合物：



其中，R¹和R¹均独立地为 C₁-C₅ 亚烷基；

R²和R¹之中的每一个均独立地是氢或烷基；

x 和 y 均为 0.01-0.09 之间的摩尔分数。

10、如权利要求 9 的方法，其中所述的单体混合物还包含聚合反应引发剂。

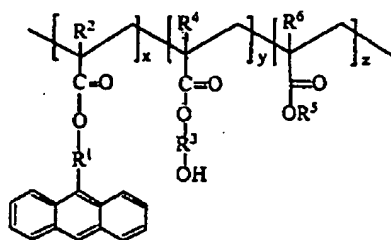
11、如权利要求 10 的方法，其中所述聚合反应引发剂是选自于 2,2-偶氮二异丁腈(AIBN)、过氧化乙酰、过氧化月桂酰、和叔丁基过氧化物。

12、如权利要求 9 的方法，其中所述的单体混合物还包含溶剂。

13、如权利要求 12 的方法，其中所述溶剂选自于四氢呋喃、甲苯、苯、甲乙酮和二恶烷。

14、如权利要求 9 的方法，其还包括将所述单体混合物加热至约 50 °C 至约 90 °C 之间的温度范围内的步骤。

15、下列通式的聚合物：



其中， R^1 是亚烷基；

R^2 ， R^4 和 R^5 之中的每一个均独立地是氢或烷基；

R^3 为 C_1 - C_5 亚烷基；

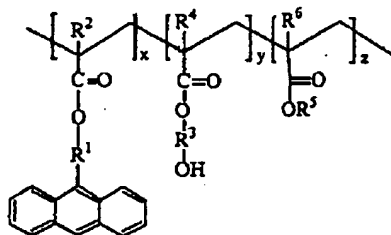
R^5 是烷基；且

x 、 y 和 z 均为 0.01-0.09 之间的摩尔分数。

16、如权利要求 15 的聚合物，其中 R^2 和 R^4 是氢； R^5 和 R^6 是甲基； R^3 是亚乙基、亚丙基或亚丁基； R^1 是亚甲基；且 x 、 y 和 z 的比率是 0.3:0.5:0.2。

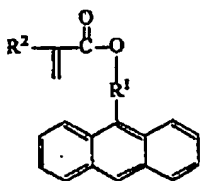
17、如权利要求 16 的聚合物，其中 R^1 是亚甲基； R^2 、 R^4 和 R^5 是甲基； R^6 是氢； R^3 是亚乙基、亚丙基或亚丁基； R^1 是亚甲基；且 x 、 y 和 z 的比率是 0.3:0.5:0.2。

18、一种制备具有下列通式的聚合物的方法：

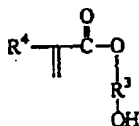


所述方法包括在足以制得所述聚合物的条件下聚合一些单体混合物，其中所述的单体混合物包含：

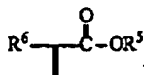
下列通式的丙烯酸 9-蒽烷酯化合物:



和下列通式的丙烯酸羟烷基酯化合物:



和下列通式的丙烯酸烷基酯化合物:



其中; R¹ 是亚烷基;

R², R¹ 和 R⁵ 之中的每一个均独立地是氢或烷基;

R³ 为 C₁-C₅ 亚烷基;

R⁵ 是烷基; 且

x, y 和 z 均为 0.01-0.09 之间的摩尔分数。

19、如权利要求 18 的方法, 其中所述的单体混合物还包含聚合反应引发剂。

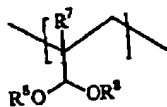
20、如权利要求 19 的方法, 其中所述聚合反应引发剂是选自于 2, 2-偶氮二异丁腈(AIBN)、过氧化乙酰、过氧化月桂酰、和叔丁基过氧化物。

21、如权利要求 18 的方法, 其中所述的单体混合物还包含溶剂。

22、如权利要求 21 的方法, 其中所述溶剂选自于四氢呋喃、甲苯、苯、甲乙酮和二噁烷。

23、如权利要求 18 的方法，其还包括将所述单体混合物加热至约 50℃至约 90℃之间的温度范围内的步骤。

24、具有下列通式的聚[丙烯醛烷基缩醛]聚合物：

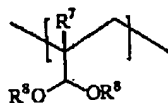


其中， R^7 是氢或烷基；和

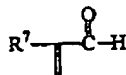
R^8 是烷基。

25、如权利要求 24 的聚[丙烯醛烷基缩醛]聚合物，其中 R^7 是氢或甲基；和 R^8 是甲基。

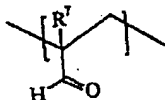
26、制备下列通式的聚（丙烯醛烷基缩醛）聚合物的方法：



所述方法包括：聚合下列通式的丙烯醛单体的步骤



该聚合步骤在足以制备下列通式的聚（丙烯醛）聚合物的条件下



和将该聚（丙烯醛）聚合物与通式为 R^8OH 在足以制成所述聚（丙烯醛烷基缩醛）的条件下接触而进行，

其中， R^7 是氢或烷基；和

R^8 是烷基。

27、如权利要求 26 的方法，其中所述聚合反应步骤还包括将聚合反应引发剂添加至所述单体中。

28、如权利要求 27 的方法，其中所述聚合反应引发剂是选自于 2,2-偶氮二异丁腈(AIBN)、过氧化乙酰、过氧化月桂酰、和叔丁基过氧化物。

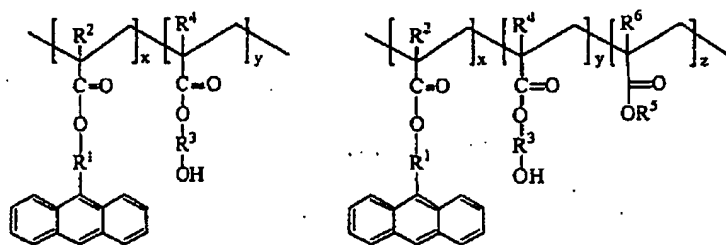
29、如权利要求 26 的方法，其中所述单体是溶解在溶剂中。

30、如权利要求 29 的方法，其中所述溶剂选自于四氢呋喃、甲苯、苯、甲乙酮和二恶烷。

31、如权利要求 26 的方法，其中所述聚合反应步骤包含将所述单体加热至约 50℃至约 90℃的温度范围之内。

32、如权利要求 26 的方法，其中所述聚(丙烯醛烷基缩醛)是在乙醚中沉淀。

33、一种适合用于制备半导体器件的抗反射涂料组合物，其包含具有下列通式的聚合物：



其中，R¹和R³独立地是C₁-C₈亚烷基；

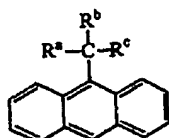
R²，R⁴和R⁶之中的每一个均独立地是氢或烷基；

R⁵是烷基；且

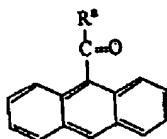
x、y和z均为0.01-0.09之间的摩尔分数。

34、如权利要求 33 的抗反射涂料组合物，其包括选自于下列物质的添加剂：蒽、9-蒽甲醇、9-蒽腈、9-蒽羧酸、1,8,9-蒽三酚、1,2,10-蒽三醇、2,6-二羟蒽醌、蒽醛肟、9-蒽醛、2-氨基-7-甲基-5-氧代-5H-[1]苯并吡喃酮[2,3-b]苯并吡啶-3-腈、1-氨基蒽醌、蒽醌-2-羧酸、1,5

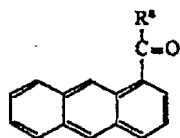
二羟基蒽醌、蒽酮、9-蒽基三氟代甲基酮、下列通式的 9-烷基蒽衍生物：



下列通式的 9-羧基蒽衍生物：

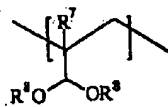


和下列通式的 1-羧基蒽衍生物：



和它们的混合物；其中 R^d 、 R^b 和 R^e 均独立地是氢、羟基、选择性地取代的 C_1-C_8 烷基，或烷氧基烷基。

35、如权利要求 33 的抗反射涂料组合物，其还包括具有下列通式的聚[丙烯醛烷基缩醛]聚合物：

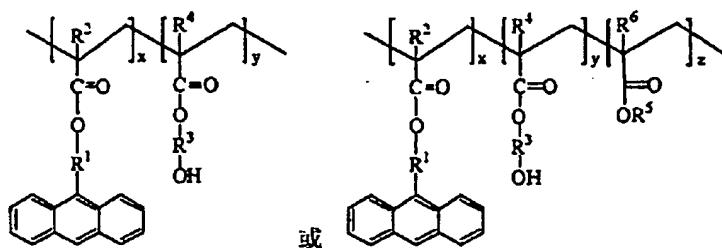


其中， R^7 是氢或烷基；和

R^8 是烷基。

36、一种制备将抗反射聚合物涂敷的基材的方法，其包括下列步骤：

(a) 将抗反射涂料组合物涂敷在基材上，其中所述抗反射涂料组合物包含具有下列通式的抗反射涂料聚合物：



其中, R^1 和 R^3 独立地是 C_1-C_5 亚烷基;

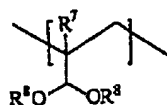
R^2 , R^4 和 R^6 之中的每一个均独立地是氢或烷基;

R^5 是烷基; 且

x 、 y 和 z 均为 0.01-0.09 之间的摩尔分数; 和

(b) 固化所述抗反射涂料聚合物以制成所述经抗反射涂料组合物涂敷的组合物。

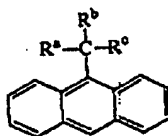
37、如权利要求 36 的抗反射涂料组合物, 其还包括具有下列通式的聚[丙烯酸烷基缩醛]聚合物:



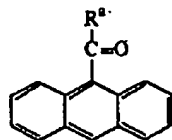
其中, R^7 是氢或烷基; 和

R^8 是烷基。

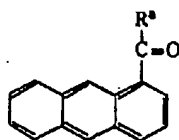
38、如权利要求 36 的抗反射涂料组合物, 其包括选自于下列物质的添加剂: 蒽、9-蒽甲醇、9-蒽腈、9-蒽羧酸、1,8,9-蒽三酚、1,2,10-蒽三醇、2,6-二羟基蒽醌、蒽醛肟、9-蒽醛、2-氨基-7-甲基-5-氧代-5H-[1]苯并吡喃酮[2,3-b]苯并吡啶-3-腈、1-氨基蒽醌、蒽醌-2-羧酸、1,5-二羟基蒽醌、蒽酮、9-蒽基三氟代甲基酮、下列通式的 9-烷基蒽衍生物:



下列通式的 9-羧基蒽衍生物:



和下列通式的 1-羧基蒽衍生物:



和它们的混合物; 其中 R^a 、 R^b 和 R^c 均独立地是氢、羟基、选择性地取代的 C_1-C_8 烷基, 或烷氧基烷基。

39、如权利要求 36 的方法, 其还包括制备所述抗反射涂料组合物的步骤, 其中所述抗反射涂料组合物的制备步骤包括:

- (i) 将所述抗反射涂料聚合物与有机溶剂掺混; 和
- (ii) 过滤所述的掺混物。

40、如权利要求 39 的方法, 其中所述有机溶剂选自于 3-乙氧基丙酸乙酯、3-甲氧基丙酸甲酯、环己酮和甲基醚乙酸丙二醇酯。

41、如权利要求 36 的方法, 其中所述固化步骤包含将所述经涂敷的基材加热至约 100°C 至约 300°C 的温度范围之内。

42、通过权利要求 36 的方法制得的半导体器件。

说明书

用于抗反射涂层的有机聚合物和其制备方法

本发明涉及适用于超微平版印刷工艺中的抗反射聚合物，包含该聚合物的组合物和涉及制备该种组合物的方法。更具体地说，本发明涉及可用于抗反射涂层中以在超微平版印刷工艺中降低或阻止光的背反射和消除光致抗蚀层中的驻波。本发明也涉及一种含有所述聚合物的组合物以及使用该种组合物的方法。

在大多数超微平版印刷工艺中，由于涂于基材上的底层的光学性能，和/或涂于其上的感光（即光致抗蚀）膜的厚度变化，因此通常出现驻波和光波的反射刻痕。另外，通常的超微平版印刷工艺苦于受到来自低层的衍射和反射光造成的 CD(临界尺寸) 变化的问题。

一个可能的解决方案是在基材和感光膜之间涂布抗反射涂料（即 ARC）。有用的 ARC 对用于超微平版印刷工艺中的光波长具有高吸收性。根据工作机理，将 ARC 类化合物通常分为“吸收性的”和“干涉性的”。对于使用 I-线（365 nm）作为光源的超微平版印刷工艺，通常使用无机抗反射薄膜。其中，TiN 或无定形碳通常用于吸收性抗反射层。SiON 主要用于干涉性抗反射层。

基于 SiON 的抗反射涂层薄膜也适用于使用 KrF 光源的超微平版印刷工艺。最近，考察了将有机化合物用作抗反射涂层。现在已大体上相信基于有机化合物的抗反射涂层特别适用于超微平版印刷工艺中、特别是使用 KrF 光源的超微平版印刷工艺。

为了用作抗反射涂料，有机化合物需要具有许多不同和所需的物理

性能。例如，固化的抗反射涂料应不溶于溶剂中，因为有机 ARC 的溶解可引起光致抗蚀组合物涂层在平版印刷工艺中剥离。用于降低固化后的 ARC 的溶解度的一种方法是包括交联单元以使在固化时 ARC 变成交联的和变得不溶于平版印刷工艺中所用的大多数溶剂中。其次，应只有极少量的化学物质迁移（也就是扩散），如酸或胺渗入或渗出 ARC。若酸从 ARC 迁移入正性光致抗蚀的未曝光区域，则感光图形显影不足。若碱如胺从 ARC 迁移入正性光致抗蚀的未曝光区域，则发生镶边现象。再其次，与上层感光薄膜（即光致抗蚀薄膜）相比，ARC 应当有更快的刻蚀速度，使刻蚀过程平稳进行，其中感光薄膜起到掩蔽的作用。优选地，有机抗反射层应尽可能薄，同时具有优异的防止光反射的性能。

虽然目前可得到许多 ARC 材料，但这些材料中没有可用于 ArF 激光超微平版印刷工艺中的。在无 ARC 的情况下，辐照的光源渗透进光致抗蚀薄膜中且或从其底层或基材（例如半导体硅片）反射回来或散射，其影响了清晰度和/或光致抗蚀图形的形成。

因此，需要一种对在超微平版印刷工艺中所用波长具有高吸收的 ARC 材料。

本发明的一个目的是提供一种可用于使用 ArF 激光（193 nm）或 KrF 激光（248 nm）的超微平版印刷工艺的抗反射涂层材料的有机聚合物。

本发明的另一目的是提供制备一种可在超微平版印刷中防止散射和/或反射的有机聚合物的方法。

本发明的进一目的是提供一种含该防止和降低散射/反射的有机聚合物的抗反射涂料组合物，和制备该组合物的方法。

本发明的再一目的是提供一种使用超微平版印刷工艺形成具有低驻波效应的光致抗蚀图案的方法。

本发明的一方面提供一种丙烯酸酯衍生物聚合物，含有该聚合物的

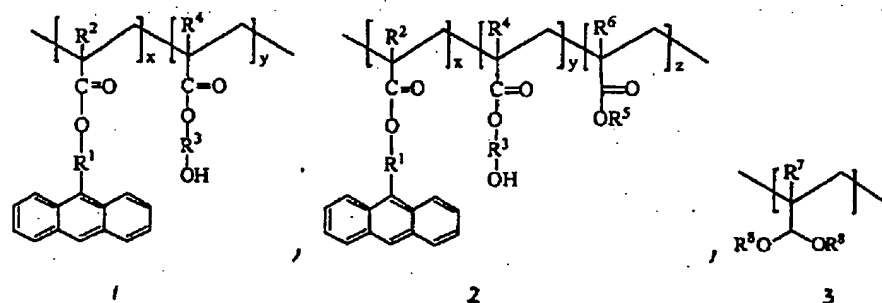
ARC 组合物和使用该 ARC 组合物的方法。在一个具体的实施方案中，本发明的聚合物包含对 193nm 和 248nm 的光波长具有高吸收率的发色团。

本发明的 ARC 组合物可包含具有交联单元的聚合物混合物，以致于加热（即固化或“硬烘烤”）时该聚合物变成交联的。交联单元可包含醇基团和能够与醇基团反应与形成交联键的其它官能团。据认为，聚合物的交联明显地改进了 ARC 组合物的粘结性和溶解性。

正如后面将详细描述，单体因为其低成本从经济角度考虑是受欢迎的。另外，设计使单体通过简单的反应以聚合，因而适合大批量生产聚合物。

本发明的未固化的聚合物是可溶解于大多数烃类溶剂中；然而，固化的聚合物是基本上不溶解于大多数烃类溶剂中。由此，本发明的聚合物可容易地涂覆在基材上且能够于感光材料（即光致抗蚀组合物）上形成图象时防止显影不足和镶边发生。此外，本发明的 ARC 比常规的感光膜具有更高的蚀刻速率，从而改进了在 ARC 和感光膜之间的蚀刻选择率，即具有更高的蚀刻选择比。

本发明的一个实施方案提供了 ARC 聚合物，其选自于下列通式的聚合物及其混合物：



其中, R^1 和 R^3 均独立地为 C_1 - C_5 亚烷基;

R^2 , R^4 和 R^6 之中的每一个均独立地是氢或烷基;

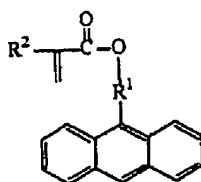
R^5 和 R^8 是烷基;

R^7 是氢或烷基;

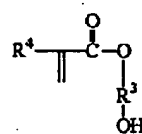
x 、 y 和 z 均独立地为 0.01-0.09 之间的摩尔分数; 本发明的烷基基团可以是脂肪烃直链或支链基团。

R^1 优选是亚甲基。 R^2 , R^4 和 R^6 之中的每一个优选独立地是氢或甲基。 R^5 和 R^8 优选是甲基。 R^3 优选是亚乙基、亚丙基或亚丁基。 R^7 优选是氢或甲基, 更优选是氢。

通式 I 的聚合物可通过对含有通式 IA 的丙烯酸 9-蒎烷酯化合物和通式 IB 的丙烯酸羟烷基酯化合物的单体混合物进行聚合而制得, 其在足以制得通式 I 的聚合物的条件下进行,



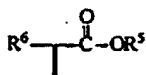
1A



1B

其中, R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 是按如上所定义的。在混合物中的每个单体的摩尔分数为 0.01-0.99。

通式 2 的聚合物可通过对含有上述通式 IA 的丙烯酸 9-蒎烷酯化合物、上述通式 IB 的丙烯酸羟烷基酯化合物和下列通式的丙烯酸烷基酯化合物的单体混合物进行聚合而制得,

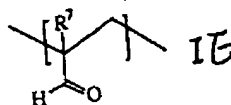
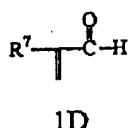


1C

其中, R^5 和 R^6 是如上所定义的。在混合物中的每种单体的摩尔分数为 0.01-0.99。

通式 IB 的丙烯酸羟烷基酯化合物和通式 IC 的丙烯酸烷基酯化合物是可市售购得的或可容易地通过本领域熟练人员制得。

通式 3 的聚合物可通过对通式 ID 的单体在足以制得通式 IE 的聚(丙烯醛)聚合物的条件下进行聚合, 并将所得的聚(丙烯醛)聚合物与通式为 R^6OH 的醇在足以制得通式 3 的聚(丙烯醛烷基缩醛)聚合物的条件下接触而制得, 其中 R^7 和 R^6 是如上所定义:



所述的醇可以是不同醇类的混合物(例如, 通式 3 的聚(丙烯醛烷基缩醛)之中的 R^6 是不同的)或均相醇体系(即只有一种类型的醇)。例如, 将(甲基)丙烯醛在有机溶剂中的溶液在聚合反应引发剂存在下于真空下在 60-70°C 下聚合 4-6 小时, 之后将所得的聚合产物与甲醇在酸性催化剂(例如三氟代甲基磺酸)存在下反应。

用于制备通式 1、2 和 3 的聚合物的上述聚合反应可包括聚合反应引发剂。合适的聚合反应引发剂对本领域熟练人员是公知的, 包括用作常规自由基聚合反应中的引发剂例如 2, 2-偶氮二异丁腈(AIBN)、过氧化乙酰、过氧化月桂酰、和叔丁基过氧化物。

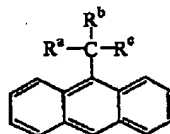
用于制备通式 1、2 和 3 的聚合物的上述聚合反应也可包括聚合反应溶剂。合适的聚合反应溶剂是本领域熟练人员所熟知的那些。示例性的聚合反应溶剂包括用在常规聚合反应中的有机溶剂。优选地, 聚合反应溶剂是选自于四氢呋喃、甲苯、苯、甲乙酮和二噁烷。

用于制备通式 1、2 和 3 的聚合物的上述聚合反应优选在约 50℃ 至约 90℃ 的温度范围之内进行。

用于制备通式 1 和 2 的聚合物的丙烯酸 9-蒎烷基酯化合物可通过将 9-蒎烷基醇与活性丙烯酰化合物例如丙烯酰氯或丙烯酰酐或者本领域一般技术人员熟知的其它类似的活性丙烯酰化合物反应而合成。丙烯酸 9-蒎烷基酯化合物的制备通常在惰性有机溶剂中进行。

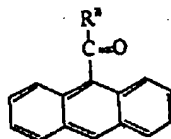
本发明的另一方面提供一种 ARC 组合物及其制备方法。本发明的又一方面提供含有通式 1 或 2 的聚合物以及通式 3 的聚合物的 ARC 组合物及其制备方法。

本发明的 ARC 组合物也可包括选自于下列物质的添加剂：蒎、9-蒎甲醇、9-蒎腈、9-蒎羧酸、1,8,9-蒎三酚、1,2,10-蒎三醇、2,6-二羟基蒎醌、蒎醛肟、9-蒎醛、2-氨基-7-甲基-5-氧代-5H-[1]苯并吡喃酮 [2,3-b] 苯并吡啶-3-腈、1-氨基蒎醌、蒎醌-2-羧酸、1,5 二羟基蒎醌、蒎酮、9-蒎基三氟代甲基酮、下列通式的 9-烷基蒎衍生物：



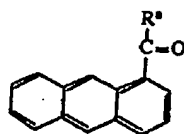
4

下列通式的 9-羧基蒎衍生物：



5

和下列通式的 1-羧基蒎衍生物：



6

以及它们的混合物，其中 R^a 、 R^b 和 R^c 均独立地是氢、羟基、羟烷基、选择性地取代的 C_1-C_5 烷基，或烷氧基烷基。

在本发明的一个具体的实施方案中，通式 3 的聚合物和通式 1 或 2 之一的聚合物的混合物在有机溶剂中制成。也可添加上述的添加剂，其通常的添加量为约 0.1 重量%-约 30 重量%。在涂敷至基材上之前可选择性地过滤所述溶剂。

虽然任何常规的有机溶剂均可用在 ARC 组合物中，但优选的有机溶剂包括选自于 3-乙氧基丙酸乙酯、3-甲氧基丙酸甲酯、环己酮和甲基醚乙酸丙二醇酯。所述有机溶剂的用量优选是所用 ARC 聚合物的总重量的约 200-5000 重量%。

本发明的另一个方面是提供一种制备经 ARC 涂敷的基材的方法。在一个具体实施方案中，将上述的任意 ARC 组合物涂覆在一基材（例如晶片）上。然后将所涂覆的基材加热（即烘烤）以制得经 ARC 涂布的基材。在不受任何理论束缚的前提下，据认为，当加热时，ARC 聚合物变成交联的并形成薄膜涂层。交联的结构使得感光膜层在光学稳定条件下形成。优选将经涂覆的基材加热至约 100-300°C 的范围之内约 10-1000 秒。加热基材引起聚合物而交联形成 ARC 涂层的薄膜。

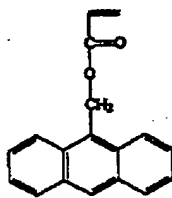
本发明的发明者发现，本发明的 ARC 特别是在使用 KrF(248nm)，ArF(193nm) 和 F₂(157nm) 激光作为光源的超微平版印刷工艺中表现出高性能。另外，本发明的 ARC 在使用电子束(157nm)，远紫外线和离子束作为光源的照相平版印刷工艺中也表现出高性能。

通过参照下列实施例，本发明的其它目的、优点和新特征对本领域熟练人员将变得十分明显，但这些实施例并不用于限制本发明。

实施例 I 合成聚[丙烯酸 9-蒽甲酯-(2-丙烯酸羟乙酯)]二元共聚物

合成丙烯酸 9-蒽甲酯

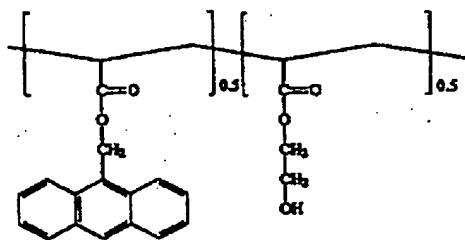
将 0.5 摩尔 9-蒽甲醇、0.5 摩尔吡啶和 0.5 摩尔丙烯酰氯添加至四氢呋喃的溶液。在反应完成之后，过滤出产物，溶解在乙酸乙酯，用水洗涤和在真空下蒸馏浓缩以形成通式 7 的丙烯酸 9-蒽甲酯。产率 85%。



7

合成聚[丙烯酸 9-蒽甲酯/丙烯酸 2-羟乙酯]共聚物

将 0.5 摩尔丙烯酸 9-蒽甲酯、0.5 摩尔丙烯酸 2-羟乙酯、300 克四氢呋喃和 0.1-3 克 2,2'-偶氮二异丁腈 (AIBN) 添加至一 500 毫升圆底烧瓶中。将所得的溶液在 60-75°C 于氮气氛下搅拌 5-20 小时。将反应混合物在乙醚或正己烷中沉淀。过滤出沉淀物且干燥以得到通式 8 的聚[丙烯酸 9-蒽甲酯-丙烯酸 2-羟乙酯]共聚物。产率：82%。

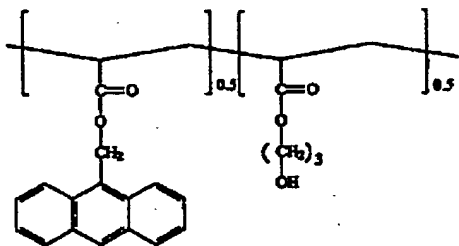


8

实施例 II 合成聚[丙烯酸 9-蒽甲酯/丙烯酸 3-羟丙酯]共聚物

将 0.5 摩尔丙烯酸 9-蒽甲酯（按照实施例 I 中的步骤制得）、0.5

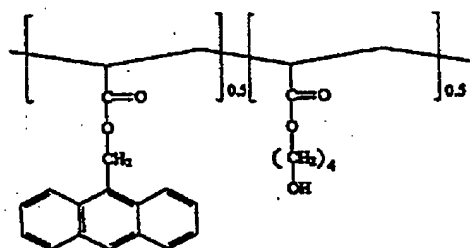
摩尔丙烯酸 3-羟丙酯、300 克四氢呋喃和 0.1-3 克 2,2'-偶氮二异丁腈 (AIBN) 添加至一 500 毫升圆底烧瓶中。将所得的溶液在 60-75℃ 于氮气气氛下搅拌 5-20 小时。将反应混合物在乙醚或正己烷中沉淀。过滤出沉淀物且干燥以得到通式 9 的聚[丙烯酸 9-蒎甲酯/丙烯酸 3-羟丙酯] 共聚物。产率: 83%。



9

实施例 III 合成聚[丙烯酸 9-蒎甲酯/丙烯酸 4-羟丁酯] 共聚物

将 0.5 摩尔丙烯酸 9-蒎甲酯、0.5 摩尔丙烯酸 4-羟丁酯、300 克四氢呋喃和 0.1-3 克 2,2'-偶氮二异丁腈 (AIBN) 添加至一 500 毫升圆底烧瓶中。将所得的溶液在 60-75℃ 于氮气气氛下搅拌 5-20 小时。将反应混合物在乙醚或正己烷中沉淀。过滤出沉淀物且干燥以得到通式 10 的聚[丙烯酸 9-蒎甲酯/丙烯酸 4-羟丁酯] 共聚物。产率: 80%。

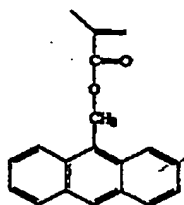


10

实施例 IV 合成聚[甲基丙烯酸 9-蒎甲酯/丙烯酸 2-羟乙酯] 共聚物

合成甲基丙烯酸 9-蒎甲酯

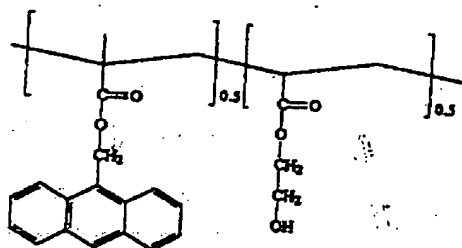
将 0.5 摩尔 9-蒎甲醇、0.5 摩尔吡啶和 0.5 摩尔甲基丙烯酰氯添加至四氢呋喃的溶液中。在反应完成之后，过滤出产物，溶解在乙酸乙酯，用水洗涤和在真空下蒸馏浓缩以形成通式 11 的甲基丙烯酸 9-蒎甲酯。产率 83%。



11

合成聚[甲基丙烯酸 9-蒎甲酯/丙烯酸 2-羟乙酯]共聚物

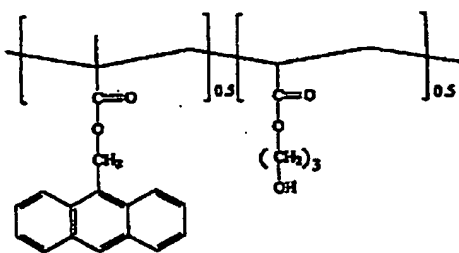
将 0.5 摩尔甲基丙烯酸 9-蒎甲酯、0.5 摩尔丙烯酸 2-羟乙酯、300 克四氢呋喃和 0.1-3 克 2,2'-偶氮二异丁腈 (AIBN) 添加至一 500 毫升圆底烧瓶中。将所得的溶液在 60-75°C 于氮气氛下搅拌 5-20 小时。将反应混合物在乙醚或正己烷中沉淀。过滤出沉淀物且干燥以得到通式 12 的聚[甲基丙烯酸 9-蒎甲酯/丙烯酸 2-羟乙酯]共聚物。产率：79%。



实施例 V 合成聚[甲基丙烯酸 9-蒎甲酯/丙烯酸 3-羟丙酯]共聚物

将 0.5 摩尔甲基丙烯酸 9-蒎甲酯、0.5 摩尔丙烯酸 3-羟丙酯、300 克四氢呋喃和 0.1-3 克 2,2'-偶氮二异丁腈 (AIBN) 添加至一 500 毫升圆底烧瓶中。将所得的溶液在 60-75°C 于氮气氛下搅拌 5-20 小时。将反应混合物在乙醚或正己烷中沉淀。过滤出沉淀物且干燥以得到通式

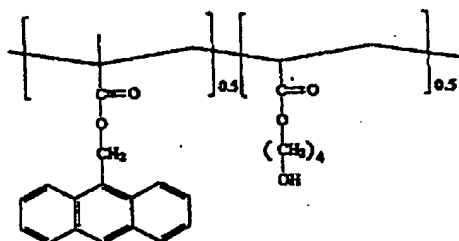
13 的聚[甲基丙烯酸 9-蒽甲酯/丙烯酸 3-羟丙酯]共聚物。产率：85%。



13

实施例 VI 合成聚[甲基丙烯酸 9-蒽甲酯/丙烯酸 4-羟丁酯]共聚物

将 0.5 摩尔甲基丙烯酸 9-蒽甲酯、0.5 摩尔丙烯酸 4-羟丁酯、300 克四氢呋喃和 0.1-3 克 2,2'-偶氮二异丁腈 (AIBN) 添加至一 500 毫升圆底烧瓶中。将所得的溶液在 60-75℃ 于氮气氛下搅拌 5-20 小时。将反应混合物在乙醚或正己烷中沉淀。过滤出沉淀物且干燥以得到通式 14 的聚[甲基丙烯酸 9-蒽甲酯/丙烯酸 4-羟丁酯]共聚物。产率：82%。

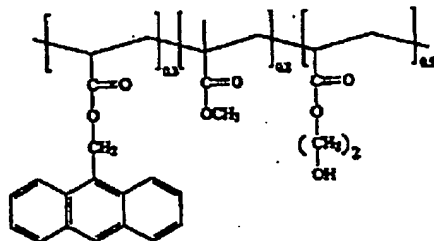


14

实施例 VII: 合成聚[甲基丙烯酸 9-蒽甲酯/丙烯酸 2-羟乙酯/甲基丙烯酸甲酯]共聚物

将 0.3 摩尔甲基丙烯酸 9-蒽甲酯、0.5 摩尔丙烯酸 2-羟乙酯、0.2 摩尔甲基丙烯酸甲酯、300 克四氢呋喃和 0.1-3 克 2,2'-偶氮二异丁腈 (AIBN) 添加至一 500 毫升圆底烧瓶中。将所得的溶液在 60-75℃ 于氮气氛下搅拌 5-20 小时。将反应混合物在乙醚或正己烷中沉淀。过滤出

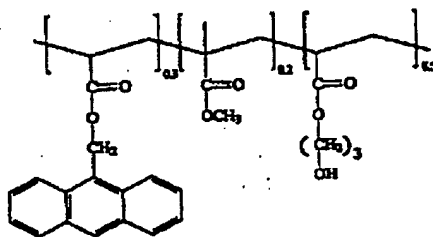
沉淀物且干燥以得到通式 15 的聚[甲基丙烯酸 9-蒎甲酯/丙烯酸 2-羟乙酯/甲基丙烯酸甲酯]共聚物。产率：81%。



15

实施例 VIII 合成聚[甲基丙烯酸 9-蒎甲酯/丙烯酸 3-羟丙酯/甲基丙烯酸甲酯]共聚物

将 0.3 摩尔甲基丙烯酸 9-蒎甲酯、0.5 摩尔丙烯酸 3-羟丙酯、0.2 摩尔甲基丙烯酸甲酯、300 克四氢呋喃和 0.1-3 克 2,2'-偶氮二异丁腈 (AIBN) 添加至一 500 毫升圆底烧瓶中。将所得的溶液在 60-75℃ 于氮气氛下搅拌 5-20 小时。将反应混合物在乙醚或正己烷中沉淀。过滤出沉淀物且干燥以得到通式 16 的聚[甲基丙烯酸 9-蒎甲酯/丙烯酸 3-羟丙酯/甲基丙烯酸甲酯]共聚物。产率：82%。

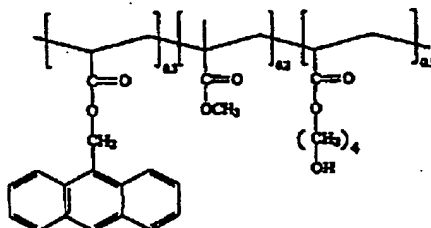


16

实施例 IX 合成聚[甲基丙烯酸 9-蒎甲酯/丙烯酸 4-羟丁酯/甲基丙烯酸甲酯]共聚物

将 0.3 摩尔甲基丙烯酸 9-蒎甲酯、0.5 摩尔丙烯酸 4-羟丁酯、0.2 摩尔甲基丙烯酸甲酯、300 克四氢呋喃和 0.1-3 克 2,2'-偶氮二异丁腈 (AIBN) 添加至一 500 毫升圆底烧瓶中。将所得的溶液在 60-75℃ 于氮

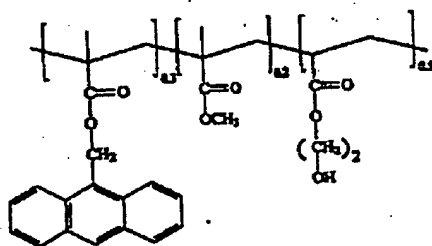
气氛下搅拌 5-20 小时。将反应混合物在乙醚或正己烷中沉淀。过滤出沉淀物且干燥以得到通式 17 的聚[甲基丙烯酸 9-蒎甲酯/丙烯酸 4-羟丁酯/甲基丙烯酸甲酯]共聚物。产率：80%。



17

实施例 X：合成聚[甲基丙烯酸 9-蒎甲酯/丙烯酸 2-羟乙酯/甲基丙烯酸甲酯]共聚物

将 0.3 摩尔甲基丙烯酸 9-蒎甲酯、0.5 摩尔丙烯酸 2-羟乙酯、0.2 摩尔甲基丙烯酸甲酯、300 克四氢呋喃和 0.1-3 克 2,2'-偶氮二异丁腈 (AIBN) 添加至一 500 毫升圆底烧瓶中。将所得的溶液在 60-75°C 于氮气气氛下搅拌 5-20 小时。将反应混合物在乙醚或正己烷中沉淀。过滤出沉淀物且干燥以得到通式 18 的聚[甲基丙烯酸 9-蒎甲酯/丙烯酸 2-羟乙酯/甲基丙烯酸甲酯]共聚物。产率：82%。

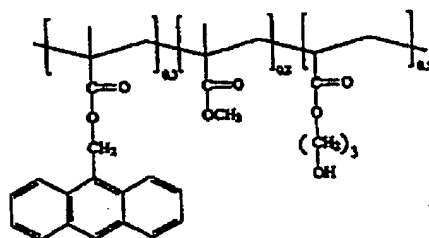


18

实施例 XI 合成聚[甲基丙烯酸 9-蒎甲酯/丙烯酸 3-羟丙酯/甲基丙烯酸甲酯]共聚物

将 0.3 摩尔甲基丙烯酸 9-蒎甲酯、0.5 摩尔丙烯酸 3-羟丙酯、0.2 摩尔甲基丙烯酸甲酯、300 克四氢呋喃和 0.1-3 克 2,2'-偶氮二异丁腈

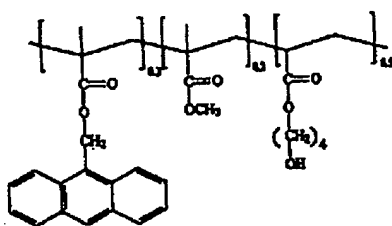
(AIBN)添加至—500毫升圆底烧瓶中。将所得的溶液在60-75℃于氮气氛下搅拌5-20小时。将反应混合物在乙醚或正己烷中沉淀。过滤出沉淀物且干燥以得到通式19的聚[甲基丙烯酸9-蒎甲酯/丙烯酸3-羟丙酯/甲基丙烯酸甲酯]共聚物。产率：81%。



19

实施例 XII 合成聚[甲基丙烯酸9-蒎甲酯/丙烯酸4-羟丁酯/甲基丙烯酸甲酯]共聚物

将0.3摩尔甲基丙烯酸9-蒎甲酯、0.5摩尔丙烯酸3-羟丙酯、0.2摩尔甲基丙烯酸甲酯、300克四氢呋喃和0.1-3克2,2'-偶氮二异丁腈(AIBN)添加至—500毫升圆底烧瓶中。将所得的溶液在60-75℃于氮气氛下搅拌5-20小时。将反应混合物在乙醚或正己烷中沉淀。过滤出沉淀物且干燥以得到通式20的聚[甲基丙烯酸9-蒎甲酯/丙烯酸4-羟丁酯/甲基丙烯酸甲酯]共聚物。产率：80%。



20

实施例 XIII 合成聚丙烯醛聚合物

将0.5摩尔丙烯醛、50克四氢呋喃和0.1-3克AIBN添加至—500毫升圆底烧瓶中。将所得的溶液在氮气氛下于60-75℃下搅拌5-20小

时。通过添加乙醚或正己烷将所得的反应混合物沉淀。将沉淀物过滤并干燥制得聚丙烯醛聚合物。产率是 86%。

将聚丙烯醛 (10 克) 溶解在甲醇中并在 80℃ 搅拌 24 小时以制得通式 3 的聚 (丙烯醛甲基缩醛), 其中 R^1 是氢和 R^2 是甲基, 产率 90%。

实施例 XIV 制备抗反射涂层

将实施例 I 至 XII 之一制得的通式 1 或 2 的聚合物和在实施例 XIII 中制得的通式 3 的聚合物溶解于甲基醚乙酸丙二醇酯 (PGMEA) 中。将这些溶液和 0.1-30 重量%的至少一种上述添加剂结合, 将所得溶液过滤, 涂覆在晶片上, 然后在 100-300℃ 硬烘烤 10-1000 秒以形成抗反射涂层。感光材料 (即光致抗蚀组合物) 可涂覆于由此制得的抗反射涂层上并使用超微平版印刷工艺以形成光致抗蚀超细图案。

如上述, 含有发色团的本发明的 ARC 在用于超微平版印刷工艺的波长处表现出极佳的吸收性。

更具体地说, 在本发明中可实现极佳的交联反应效率和储存稳定性。另外, 本发明的未固化的 ARC 树脂可溶于基本上所有烃类溶剂中, 但是本发明的固化后的树脂基本上不溶于大多数烃类溶剂中。由此, 本发明的 ARC 树脂可容易地涂敷至基材上, 且所得的固化后涂层防止了在发生显影不足和镶边的问题, 而这些问题在无此种 ARC 涂层存在下于感光材料上形成图形时会发生。因为本发明的 ARC 聚合物 (即树脂) 由丙烯酸酯聚合物组成, 所述涂层比感光薄膜具有更高的蚀刻率, 从而得到高蚀刻选择比。

本发明的 ARC 可用于使用超微平版印刷工艺, 例如使用 KrF (248nm) 或 ArF (193nm) 激光作为光源, 在基材上形成超细图案。特别地, 本发明的 ARC 使得可形成适用于 64M、256M、1G、4G 和 16G DRAM 半导体

器件的稳定的超细图案并且大大地改进了这些器件的产率。

上面对本发明以说明性的方式进行了描述，而应理解的是所用的术语仅用于说明而不意欲限制。根据上述教导，本发明的许多改进和变化是可能的。因此，应理解的是，在所附权利要求的范围内，本发明可按上面具体描述以外的方式进行。